

PAT-NO: JP407286514A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07286514 A

TITLE: GRIPPING MATERIAL FOR EXHAUST
EMISSION CONTROL DEVICE

PUBN-DATE: October 31, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SASAKI, TOSHIAKI

AWATA, MITSURU

HOSOI, HISATAKA

SHOJI, MAMORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MITSUBISHI CHEM CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06077639

APPL-DATE: April 15, 1994

INT-CL (IPC); F01N003/28, F01N003/28 , C04B030/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To avoid the embrittlement of alumina fibers at a high temperature and eliminate a necessity of combustion and removal works of organic binder, etc., by using a blanket which has high strength consisting of the alumina fibers having low shot content and mullite composition, and is needle-punched as a gripping material.

CONSTITUTION: A catalyst gripping material which is provided between a

catalyst casing and a honeycomb type catalyst stored in the casing is constituted by a blanket which is composed by accumulating alumina fibers having fiber tensile strength of 150-400kg/mm², content of shot having diameter of 45μm or more of 5 weight % or less, and weight ratio of Al₂O₃/SiO₂ of 70/30-74/26 and orienting a part of the fiber in the longitudinal direction for the accumulated surface by needle-punching. Degree of crystallinity of the alumina fiber is 0-10%. Such a gripping material is wound tightly on the whole periphery of the honeycomb type catalyst, and the catalyst is gripped in the casing due to the restoration force of the gripping material after it is stored in the catalyst casing.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1996-007216

DERWENT-WEEK: 200341

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Gripping part for exhaust gas
purifying facility - comprises blank obtd. by stacking
alumina fibres, making part of fibre orient in direction
vertical to stacked surface by needle punching

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI CHEM CORP[MITU]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0077639 (April 15, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 07286514 A		October 31, 1995	N/A
005	F01N 003/28		
JP 3282362 B2		May 13, 2002	N/A
004	F01N 003/28		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 07286514A	N/A	
1994JP-0077639	April 15, 1994	
JP 3282362B2	N/A	
1994JP-0077639	April 15, 1994	
JP 3282362B2	Previous Publ.	JP 7286514
N/A		

INT-CL (IPC): C04B030/02, F01N003/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07286514A

BASIC-ABSTRACT:

A gripping part is composed of a blanket obtd. by stacking
the alumina fibres

of 150-400 kg/mm² of single fibre tension strength, less than 5 wt. % of content of shot of more than 45 microns dia., and 70/30 through 74/26 of wt. ratio of Al₂O₃/SiO₂, and making a part of fibre oriented in the direction vertical to the stacked surface by needle punching.

ADVANTAGE - Deterioration of woven fibre is not found for a long period.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: GRIP PART EXHAUST GAS PURIFICATION FACILITY
COMPRISE BLANK OBTAIN

STACK ALUMINA FIBRE PART FIBRE ORIENT DIRECTION
VERTICAL STACK
SURFACE NEEDLE PUNCH

DERWENT-CLASS: F04 L02 Q51

CPI-CODES: F01-D09; F02-C01; F02-C02D; F04-F03; L02-G;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1544U; 1694U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-002178

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1996-006533

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-286514

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/28	3 1 1 N			
C 0 4 B 30/02	Z A B			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-77639	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月15日	(72) 発明者	笹木 利明 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	栗田 満 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	畑井 久孝 新潟県上越市福田町1番地 三菱化成株式 会社直江津工場内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化装置用把持材

(57) 【要約】

【構成】 単繊維引張強度が150~400kg/mm²、直径45μm以上のショットの含有率が5重量%以下、かつAl₂O₃/SiO₂(重量比)=70/30~74/26であるアルミナ繊維を積層し、かつニードルパンチングによりその繊維の一部を積層面に対して縦方向に配向させてなるブランケットで構成したことを特徴とする排ガス浄化装置用把持材。

【効果】 本発明によれば、長期間の使用においても繊維の劣化が起りにくく、長期的に安定な把持力を発揮する把持材を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単繊維引張強度が $150 \sim 400 \text{ kg/mm}^2$ 、直径 $45 \mu\text{m}$ 以上のショットの含有率が5重量%以下、かつ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ （重量比） $=70/30 \sim 74/26$ であるアルミナ繊維を積層し、かつニードルパンチングによりその繊維の一部を積層面に対して縦方向に配向させてなるブランケットで構成したことを特徴とする排ガス浄化装置用把持材。

【請求項2】 アルミナ繊維の結晶化度が $0 \sim 10\%$ であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化装置用把持材。

【請求項3】 触媒ケーシングとその内部に収容されているハニカム型触媒との間隙に、請求項1又は2記載の把持材を介装してなる内燃機関の排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は内燃機関の排ガス浄化装置に用いる触媒把持材に関するものであり、特にハニカム型触媒を触媒ケーシング内に保持するための把持材に関する。

【0002】

【従来の技術】内燃機関の排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去するために、排ガスの流路に触媒ケーシング内にハニカム型触媒を収容した浄化装置を設置することが行われている。自動車ではマフラーを触媒ケーシングとし、マフラー内部にセラミック製触媒を収容して浄化装置としている。このハニカム型触媒をマフラー内に安定に保持させるために、セラミック繊維又はセラミック繊維中に熱膨張性鉱物片を分散させ、有機バインダー等で固めた成形体（以下、鉱物含有成形体）を把持材として用いることが提案されている（特開平1-240715号公報参照）。

【0003】これらの把持材に使用されるセラミック繊維としてはシリカ繊維、アルミナ-シリカ繊維、石綿繊維、ガラス繊維、ジルコニア-シリカ繊維等が知られている。ディーゼルエンジンでは排ガス中に多量のすすを含んでいるため、マフラー部で一旦このすすを集塵した後、マフラー内で高温加熱処理することですすの燃焼および除去をおこなっている。そのためハニカム型触媒や把持材は $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の高温にさらされることになる。このような高温下では、従来の把持材に使用されているセラミック繊維では、結晶粒の発生、結晶成長による繊維の脆化が起こり、把持能力の低下する恐れがあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は高温下においても繊維の脆化が起きず、有機バインダー等を燃焼除去する手間のかからないハニカム型触媒の把持材を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、強度が大きくかつショット含有率の少ないムライト組成のアルミナ繊維からなるニードルパンチングを施したブランケットを把持材として用いると、復元力に優れかつ劣化が起こりにくいとの見解に基づいて達成されたものである。本発明について詳細に説明すると、本発明の把持材はアルミナ繊維の積層体からなる。積層体を構成するアルミナ繊維は、その繊維長、繊維径は特に限定されないが、通常、繊維長は $20 \sim 200 \text{ mm}$ 、繊維径は $1 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ である。この繊維は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 重量比（以下、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ という） $=70/30 \sim 74/26$ のムライト組成であることが必要である。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ が上記範囲外のアルミナ繊維では、高温時の結晶化および結晶成長による繊維の劣化が早く、長期の使用に耐えられない。

【0006】本発明で用いるムライト組成のアルミナ繊維は、結晶化度が $0 \sim 10\%$ であるのが好ましい。ここで、結晶化度とは 1300°C で4時間焼成して完全に結晶化したムライトの $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折における $2\theta = 26.3^\circ$ に発現するピークの強度に対する、ムライト組成アルミナ繊維の $2\theta = 26.3^\circ$ のピーク強度を百分率（%）で表したものである。ムライト組成のアルミナ繊維は他の組成のアルミナ繊維に比べ、高温に加熱した時、結晶粒が発生しにくい、特に結晶化度が $0 \sim 10\%$ と低結晶性のムライト組成アルミナ繊維は、結晶成長の核となる結晶が少ないため、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の加熱によっても繊維の劣化が生じにくい。

【0007】本発明に用いるアルミナ繊維の単繊維引張強度は、 $150 \sim 400 \text{ kg/mm}^2$ である。 150 kg/mm^2 に満たないと把持具としての十分な面圧が得られない。単繊維引張強度は大きいほど把持材の強度が大きくなるので好ましいが、 400 kg/mm^2 を超えると繊維がしなやかさを欠き、把持材はもろくなる。また、本発明で使用するアルミナ繊維は、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上のショットの含有率が5重量%以下である。粒径 $45 \mu\text{m}$ に満たないショットは、把持材内に存在しても復元力等に影響は与えないが、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上のショットは、それをこの支点とする繊維の切断を起こし、把持材の復元力を損う。また、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上のショットの含有率が5重量%をこえると、把持材の比重を部分的に増大させ、熱伝導率等が不均一となり、ハニカム型触媒を均一に把持できなくなる。

【0008】アルミナ繊維を積層したブランケットは、一般に知られているブランケットの製造法により製造することができ、例えば、オキシ塩化アルミ等のアルミナ源、シリカゾル等のシリカ源、ポリビニルアルコール等の有機バインダー及び水を混合後、紡糸して得られたアルミナ繊維前駆体を積層したシートにニードルパンチングを施した後、 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ で焼成することにより得られる。

【0009】ニードルパンチングを施すことにより、シート内のアルミナ繊維前駆体の一部がシートを貫通して縦方向に配向してシートを緊縛するため、シートの嵩比重を高めることができ、また、層間の剥離、層間のずれを防止することができる。ニードルパンチングの密度は通常1〜50打/cm²であり、ニードルパンチングの密度を変化させることにより、ブランケットの嵩比重や強度を調節することができる。(特開昭62-17060号公報参照)

本発明の把持材を用いてハニカム型触媒を触媒ケーシング内に把持するには、例えば、ハニカム型触媒の全周に、把持材を均一な厚さとなるようにきつく巻きつけ、触媒ケーシング内に収容して、把持材の復原力によりケーシング内壁に密着して固定されるようにすればよい。

【0010】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例1

800℃、24時間の加熱による繊維の劣化をみるた *20

表-1

	纖 維				熱 処 理	沈 降 体 積 (cm ³ / ℓ)				
	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	結晶 化度 (%)	45μm以上の ショットの含有率 (重量%)	単 纖 維 引張強度 (kg/mm ²)		解凍時間 (sec)				
						30	60	90	120	150
実施例 1	72 /28	0	4	200	前	72	64	62	60	54
					後	74	64	68	60	56
比較例 1	95 /5	0	2	80	前	32	19	16	15	14
					後	23	14	9	9	9
比較例 2	50 /50	0	25	200	前	64	58	56	54	52
					後	58	48	46	44	38

【0014】表-1より、単繊維引張強度が150kg/mm²に満たない繊維では、熱処理を施す前においても沈降体積が小さく、繊維が折れ易いことが分かる。また、単繊維引張強度が150kg/mm²以上であっても、45μm以上のショットの含有率が5重量%を超えると、熱処理を施すと折れの発生が顕著であることが分かる。

【0015】実施例2

実施例1と同じ繊維からなり、面密度0.160g/cm²であるニードルパンチングが施されているブランケットから、縦50×横50(mm)の直方体の試料片を切り出して、高温と低温のくりかえしによる面圧の変化、即ち、把持力の変化を調べるためのサイクル試験を行った。面密度は密度×厚さで算出される値である。結果を表-2に示す。

【0016】サイクル試験

1. 室温において、試料片を厚み方向に4.6mmまで※50

*め、表-1に示す性質を有し、繊維径約4μm、45μm以上のショットを4%含有する繊維からなり、ニードルパンチングを施したブランケット25gを水1.5ℓに分散させ、家庭用ミキサーで所定時間解凍し、30分放置後、沈降体積を測定した。繊維が劣化すると、解凍により繊維は折れて短くなり、沈降体積は小さくなるので、熱処理前後の沈降体積を比較すると、熱処理による劣化の程度が分る。結果を表-1に示す。

【0011】比較例1

表-1に示す性質を有し、繊維径約4μmの繊維からなり、ニードルパンチングを施したブランケットを用いた他は実施例1と同様に行った。結果を表-1に示す。

【0012】比較例2

表-1に示す性質を有し、繊維径約3μmのセラミック繊維からなり、ニードルパンチングを施したブランケットを用いた他は実施例1と同様に行った。結果を表-1に示す。

【0013】

【表1】

※圧縮し、面圧を測定する。

2. 次いで、該試料片の厚みを4.9mmまで拡張しながら、試料片の中央部が800℃になるよう加熱する。試料片の中央部が800℃になった時点で面圧を測定する。

3. 面圧を測定しながら、800℃で1時間保持する。

40 4. 該試料片の厚みを4.6mmまで圧縮しながら、放冷する。

5. 1〜4を1サイクルとし、3回くりかえす。

【0017】比較例3

ハニカム型触媒の把持材として市販されている鉱物含有成形体を用いてサイクル試験を行った。なお、鉱物含有成形体は面密度0.278g/cm²のセラミック繊維を厚さ約4mmに圧縮してなるものである。加熱によって、成形体内の有機バインダーが焼失し、厚さ方向に20mm程度まで膨張し、把持力を示すようになる。従って、1サイクル目の室温では、成形体はクリアランスよ

りも小さいので、面圧を生じない。結果を表-2に示す。

*【0018】

*【表2】

表-2

	面密度 g/cm ²	温 度 / 厚み	面 圧 (kg/cm ²)		
			1 サイクル	2 サイクル	3 サイクル
実施例 2	0.160	室 温/4.6mm	1.88	1.85	1.77
		800°C/4.9mm	1.29→1.29	1.16→1.16	1.10→1.10
比較例 3	0.278	室 温/4.6mm	—	1.80	1.73
		800°C/4.9mm	2.56→0.29	0.11→0.00	0.00→0.00

【0019】表-2中、800°Cにおける面圧の値は、左側が最高値、右側が降温直前の値を示す。表-2より、本発明の把持材では、加熱、冷却をくり返しても十分な面圧を示し、把持力を維持することができるが、鉤物含有成形体では、加熱、冷却をくり返すと、成形体内の繊維が劣化し、2サイクル以降、800°Cでは面圧を示さなくなり、把持力がなくなっていることが分かる。

【0020】実施例3

実施例1と同一の繊維からなり、ニードルパンチングが施されているブランケットを800°Cで24時間熱処理して、面密度0.160g/cm²のブランケットを得た。このブランケットから、縦50×横50(mm)の直方体の試料片を切り出し、室温において、厚さ方向に圧縮し、厚さを4.6mmと4.9mmとに交互に増減させ、面圧を測定した。1回の増減を1セットとし、10セット行った。結果を表-3に示す。

【0021】実施例4

表-3に示す性質を有し、繊維径が約4μmである繊維からなり、ニードルパンチングが施されているブランケ

※ットを800°Cで24時間熱処理した。このブランケットを用いた他は、実施例3と同様に行った。結果を表-3に示す。

【0022】比較例4

比較例1と同一の繊維からなり、ニードルパンチングが施されているブランケットを800°Cで24時間熱処理したものをを用いた他は実施例3と同様に行った。結果を表-3に示す。

20 【0023】比較例5

比較例2と同一の繊維からなり、ニードルパンチングが施されているブランケットを800°Cで24時間熱処理したものをを用いた他は実施例3と同様に行った。結果を表-3に示す。

【0024】比較例6

比較例3と同一の鉤物含有成形体を800°Cで24時間熱処理したものをを用いた他は実施例3と同様に行った。結果を表-3に示す。

【0025】

【表3】

表-3

	纖 維				厚 さ	面 圧 (k g / c m ²)									
	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	結晶化度 (%)	粒径45 μm以上の繊維の含有率 (重量%)	単 纖 維 引張強度 (kg/mm ²)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
実施例 3	72 / 28	0	4	200	4.6mm	2.92	2.43	2.31	2.27	2.22	2.21	2.16	2.12	2.12	2.07
					4.8mm	1.27	1.18	1.15	1.12	1.09	1.08	1.05	1.04	1.02	1.00
実施例 4	72 / 28	100	4	150	4.6mm	2.10	1.68	1.59	1.53	1.49	1.46	1.44	1.43	1.41	1.39
					4.9mm	0.81	0.75	0.72	0.70	0.68	0.66	0.64	0.67	0.64	0.63
比較例 4	95 / 5	0	2	80	4.6mm	1.49	1.23	1.19	1.14	1.11	1.09	1.08	1.06	1.04	1.04
					4.8mm	0.56	0.52	0.49	0.47	0.46	0.45	0.44	0.43	0.42	0.41
比較例 5	50 / 50	0	25	200	4.6mm	1.39	1.10	1.01	0.98	0.94	0.91	0.88	0.87	0.86	0.85
					4.9mm	0.47	0.41	0.38	0.36	0.36	0.34	0.33	0.32	0.32	0.31
比較例 6	鉤 物 含 有 成 形 体				4.6mm	0.61	0.60	0.59	0.59	0.60	0.59	0.58	0.57	0.57	0.58
					4.9mm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

【0026】表-3から、1セット目の厚さ4.6mm★50☆のときの面圧が高く、かつ厚さの増減をくり返しても面

7

圧の低下が少ないものが、繊維の復元力が高く、把持材に適する。

【0027】

8

【発明の効果】本発明によれば、長期間の使用においても繊維の劣化が起りにくく、長期的に安定な把持力を発揮する把持材を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 荏司 守

新潟県上越市福田町1番地 三菱化成株式
会社直江津工場内

[Translator note "TN": A word in brackets is added by the translator in order to make the meaning clear.]



(19) Japanese Patent Office (JP)

Kokai Tokkyo Koho (A) No. 7-286514
(Publication of Unexamined Patent Application)

(43) Publication date: October 31, 1995

(51) Int. Cl⁶
F 0 1 N 3/28

ID symbol
311 N
ZAB

F1

C 0 4 B 30/02

Number of claims: 3

Request for examination filed: No filing yet
(Total 5 pages [Japanese text])

(21) Patent Application No. 6-77639

(22) Filing date: April 15, 1994

(71) Applicant: 000005968 Mitsubishi Chemical Co., Ltd.

5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Inventors: Toshiaki Sasaki and Mitsuru Awata

c/o Mitsubishi Chemical Research Center, 100, [illegible], Midori-ku, Yokohama
City, Kanagawa Prefecture

(72) Inventors: Hisataka Hosoi and Mamoru Shoji

c/ Mitsubishi Chemical Naetsu* Plant, 1, Fukuda-cho, Kamietsu City, Niigata
Prefecture

(74): Agent: Akinori* Hasegawa

[TN: A word with an asterisk can be read differently due to nature of Japanese.]

(54) [Title of the invention] Holder for exhaust gas purifying device

(57) Abstract

[Constitution]

A holder for an exhaust gas purifying device characterized by a constitution comprised of a blanket made by: laminating alumina fiber, for which the single fiber tensile strength is 150~400kg/mm², 5% by weight or less of shot content having a 45μm diameter or greater,

RECEIVED
JUN 18 2002
TECHNOLOGY CENTER 1700

COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

and for which the weight ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ is 70/30 ~ 74/26, and; needle-punching some of the fiber to orient in the vertical direction in relation to the laminated surface.

[Effects]

According to the present invention, there can be obtained a holder in which fiber deterioration hardly occurs even for a long period of use and which exhibits stable holding ability for a long time.

Claims

[Claim 1]

A holder for an exhaust gas purifying device characterized by a constitution comprised of a blanket made by: laminating alumina fiber, for which the single fiber tensile strength is $150\sim 400\text{kg/mm}^2$, 5% by weight or less of shot content having a $45\mu\text{m}$ diameter or greater, and for which the weight ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ is 70/30 ~ 74/26, and; needle-punching some of the fiber to orient in the vertical direction in relation to the laminated surface.

[Claim 2]

A holder for an exhaust gas purifying device as described in Claim 1 in which the crystallinity of the alumina fiber is 0~10%.

[Claim 3]

An internal combustion engine exhaust gas purifying device having the holder, described in Claim 1 or 2, placed between a catalyst casing and a honeycomb catalyst housed inside the catalyst casing.

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Industrial Field of Application]

The present invention relates to a catalyst holder used for an internal combustion engine exhaust gas purifying device. Specifically it relates to a holder that holds a honeycomb type catalyst in a catalyst casing.

[0002] [Prior Art]

For removal of nitrogen oxide contained in internal combustion engine exhaust gas, a purifying device, which houses a honeycomb type catalyst in a catalyst casing, is installed in an exhaust gas passage. In automobiles, a muffler is used as a catalyst casing and a ceramic catalyst housed in a catalyst casing in the muffler is used as a purifying device. In order to stably hold this honeycomb type catalyst in a muffler, it is proposed to use, as a holder, a formed object obtained by hardening with an organic binder, etc. ceramic fiber or ceramic fiber in which thermally expandable mineral pieces are dispersed. (Please refer to Tokkai [Publication of Unexamined Patent Application] No. 1-240715).

[0003]

Known ceramic fiber used as such holders are silica fiber, alumina-silica fiber, asbestos fiber, glass fiber, zirconia-silica fiber, etc. In diesel engines, since exhaust gas contains a large quantity of soot, some soot is collected at the muffler and then burned and removed by performing high temperature heat treatment inside the muffler. Because of this, a honeycomb type catalyst and holder are exposed to high temperatures of 800~1000°C. Under such high temperature, fiber becomes brittle caused by formation of crystalline grains and crystal growth, so there was a concern of reduction of holding ability.

[0004] [Problems that the Invention is to Solve]

The purpose of the present invention is to provide a honeycomb catalyst holder in which fiber does not become brittle under high temperature and burning and removal of an organic binder is not troublesome.

[0005] [Means to Solve the Problems]

The present invention is achieved based upon the finding that when a blanket, which is made of mullite composition alumina fiber having great strength and containing a small shot content and for which needle-punching is performed, is used as a holder, it excels in retaining strength and deterioration occurs hardly at all. Describing the present invention in more detail, the holder of the present invention is made of laminates of alumina fiber.

The fiber length and fiber diameter of alumina fiber that comprises laminates are not specifically limited, but usually the length is 20~200mm and the fiber diameter is 1~40 μ m, preferably 2~20 μ m. This fiber must be a mullite composition having a weight ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (hereafter referred to as " $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ") of 70/30 ~ 74/26. When $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ of alumina fiber is not in the above-described range, fiber deterioration, caused by crystallization and crystal growth at high temperature, occurs prematurely and it does not withstand long usage.

[0006]

The preferable crystallinity of a mullite composition alumina fiber used in the present invention is 0~10%. Here, crystallinity is expressed by a percentage (%) of peak intensity of a mullite composition alumina fiber at $2\theta=26.3^\circ$ in relation to the peak intensity at $2\theta=26.3^\circ$, measured by X-ray diffraction using CuK α -ray, of a completely crystallized mullite, which is sintered at 1300°C for 4 hours. Compared to alumina fiber having other compositions, crystalline grains are hard to be formed for the mullite composition alumina fiber when it is heated at temperature. Especially a low crystalline mullite composition alumina fiber, having crystallinity of 0~10%, has few crystals that become nucleus for crystal growth, so fiber deterioration does not easily occur when it is subjected to 800~1000°C heating.

[0007]

The single fiber tensile strength of alumina fiber used in the present invention is 150~400kg/mm². When it is less than 150kg/mm², sufficient surface pressure cannot be obtained [for use] as a holder. The greater the single fiber tensile strength, the greater the strength of the holder, so it is preferable, but when it exceeds 400kg/mm², fiber lacks flexibility and the holder becomes brittle. Further, the alumina fiber used in the present invention has 5% by weight or less of shot content having a diameter of 45 μ m or greater. When shot with less than 45 μ m diameter is present in the holder, it does not have an impact on retaining strength, etc., but for shot with greater than a 45 μ m diameter, fiber breakage occurs caused by its [shot] becoming a fulcrum and loses retaining strength. When shot content, with 45 μ m diameter or greater, exceeds 5% by weight, the specific

gravity of portions of the holder increases, so thermal conductivity becomes uneven, resulting in inability to evenly hold a honeycomb type catalyst.

[0008]

The blanket made by laminating alumina fiber can be produced using a generally known blanket production method. For example, an organic binder, such as: alumina sources, for instance alumina oxychloride, etc.; silica sources, for instance silica sol, etc., or; polyvinyl alcohol, etc., is mixed with water and then spun to obtain an alumina precursor. A sheet made by laminating the alumina precursor is needle-punched and then sintered at 1000~1300°C to obtain the blanket.

[0009]

Some of the alumina fiber precursors in the sheet penetrate through the sheet by needle punching and they are oriented in the vertical direction to tightly bind the sheet, so the sheet bulk density is increased and furthermore, separation of the layers and shifts between the layers can be prevented. The density of needle-punching is usually 1~50 punchings/cm². A change in the density of needle-punching enables adjustment of the blanket bulk density and strength. (Please refer to Tokkai No. 62-17060.)

In order to hold a honeycomb type catalyst in a catalyst casing using the holder of the present invention, for example: the holder is tightly wound around the entire honeycomb-type catalyst so as to be an even thickness; placed in a catalyst casing, and; secured by closely attaching to the inner wall of the casing using the retaining strength of the holder.

[0010] [Working Examples]

Next, the present invention is specifically described with reference to the working examples. However, the present invention is not limited to the following working examples so long as the main points are within its scope.

[0010] Working Example 1

In order to examine fiber deterioration for 24 hours heating at 800°C, 25g of a blanket, which has the characteristics described in Table 1, made of fiber with a fiber diameter of about 4 μ m and containing 4% shot having a 45 μ m [diameter] or greater, and which was needle-punched, was dispersed in 1.5 liters of water. It was loosened for a specific time using a home use mixer. After it was left for 30 minutes, a sedimentation volume was measured. When fiber deteriorates, fiber breaks, caused by loosening, and become shorter and the sedimentation volume becomes smaller. Thus, comparing the sedimentation volume before and after heat treatment, the degree of deterioration by heat treatment is understood. Results are shown in Table 1.

[0011] Comparative Example 1

The same operation was performed as in Working Example 1 except that a blanket, having the characteristics shown in Table 1, made of fiber having a fiber diameter of about 4 μ m, and needle-punched, was used. Results are shown in Table 1.

[0012] Comparative Example 2

The same operation was performed as in Working Example 1 except that a blanket, having the characteristics shown in Table 1, made of fiber having a fiber diameter of about 3 μ m, and needle-punched, was used. Results are shown in Table 1.

[0013] [Table 1]

	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	Fiber		Single fiber strength (kg/mm ²)	Heat treatment	Sedimentation volume (cm ² /l)				
		Crystal- linity (%)	Content of shot with 45μm or more			Loosening time (sec)				
						30	60	90	120	150
Working										
Example 1	72/28	0	4	200	Before	72	64	62	60	54
					After	74	64	68	60	56
Comparative Example										
1	95/5	0	2	80	Before	32	19	16	15	14
					After	23	14	9	9	9
2	50/50	0	25	200	Before	64	58	56	54	52
					After	58	48	46	44	38

[0014]

As evident from Table 1, with fiber whose single fiber tensile strength is less than 150kg/mm^2 , the sedimentation volume before the heat treatment is small and fiber tends to be easily broken. Even if the single fiber tensile strength is greater than 150kg/mm^2 , when the content of shot having [a diameter] larger than $45\mu\text{m}$ exceeds 5% by weight, it is evident that breakage after the heat treatment is significant.

[0015] Working Example 2

A rectangular parallelepiped test piece of 50×50 (mm) was cut from the blanket that was made of the same fiber as that in Working Example 1, with surface density of 0.160g/cm^2 , and with needle-punching. A cycle test was conducted using this test piece to examine change in surface pressure caused by repetitions of high temperature and low temperature, i.e., change in holding ability. The surface density is a value obtained by calculation of density multiplied by thickness. Results are shown in Table 2.

[0016] Cycle Test

1. At room temperature, compress the test piece to 4.6mm in the thickness direction and measure the surface pressure.
2. Next, while expanding the thickness of the test piece to 4.9mm, heat the test piece until the center portion becomes 800°C . When the center portion of the test piece becomes 800°C , measure the surface pressure.
3. While measuring the surface pressure, hold it at 800°C for one hour.
4. Leave it cool while compressing the thickness of the test piece to 4.6mm.
5. 1 through 4 makes up one cycle. Repeat this cycle three times.

[0017] Comparative Example 3

The cycle test was conducted using a formed object containing a mineral that is available in the market as a honeycomb type catalyst holder. This mineral-containing formed object was produced by compressing the thickness of ceramic fiber, having a surface density of 0.278g/cm^2 , to about 4mm. Heating burned the organic binder in the formed object and it expanded to about 20mm in the thickness direction to exhibit the holding

ability. At the room temperature during the first cycle, the formed object was smaller than the clearance; thus no surface pressure was generated. Results are shown in Table 2.

[0018] [Table 2]

	Surface density (g/cm ²)	Temperature/ thickness	Surface pressure (kg/cm ²)		
			1 cycle	2 cycle	3 cycle
Working Example 2	0.160	Room temp. /4.6mm	1.88	1.85	1.77
		800°C/ 4.9mm	1.29→1.29	1.16→1.16	1.10→1.10
Comparative Example 3	0.278	Room temp. /4.6mm	-----	1.80	1.73
		800°C/ 4.9mm	2.56→0.29	0.11→0.00	0.00→0.00

[0019]

In Table 2, the surface pressure values at the left side show the maximum value and those at the right side show [the value] just before the temperature drop. The holder of the present invention exhibited sufficient surface pressure after being subjected to repeated heating and cooling and maintained the holding ability. It was evident that the mineral-containing formed object showed fiber deterioration after repetition of heating and cooling, and after the second and following cycles, it did not exhibit the surface pressure at 800°C and it lost the holding ability.

[0020] Working Example 3

A blanket, that was made of the same fiber as in Working Example 1 and with needle punching performed, was heat treated at 800°C for 24 hours to obtain a blanket having surface density of 0.160g/cm². From this blanket, a rectangular parallelepiped test piece of 50 x 50 (mm) was cut. It was compressed in the thickness direction at room temperature. The thickness was alternately increased and decreased from 4.6mm to 4.9mm to measure the surface pressure. One increase and decrease was viewed as one set and 10 sets were repeated. Table 3 shows the results.

[0021] Working Example 4

A blanket, having the characteristics show in Table 3, made of fiber having a fiber diameter of 4μm, and with needle punching performed, was heat treated at 800°C for 24

hours. Except for the use of this blanket, the same operation as in Working Example 3 was performed. Results are shown in Table 3.

[0022] Comparative Example 4

The same operation as in Working Example 3 was performed except for using a blanket, made of the same fiber as Comparative Example 1 and with needle punching performed, and heat treated at 800°C for 24 hours. Results are shown in Table 3.

[0023] Comparative Example 5

The same operation as in Working Example 3 was performed except for using a blanket, made of the same fiber as Comparative Example 2 and with needle-punching performed and heat treated at 800°C for 24 hours. Results are shown in Table 3.

[0024] Comparative Example 6

The same operation as in Working Example 3 was performed except for using the same mineral-containing formed object as Comparative Example 3, heat-treated at 800°C for 24 hours. Results are shown in Table 3.

[0025] [Table 3]

	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	Crystal- linity (%)	Fiber Content of shot with 45μm or more (wt%)	Single fiber strength (kg/mm2)	Thickness	Surface pressure (kg/cm2)									
						1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
						Working Example									
3	72/28	0	4	200	4.6mm	2.92	2.43	2.31	2.27	2.22	2.21	2.16	2.12	2.12	2.07
					4.9mm	1.27	1.18	1.15	1.12	1.09	1.08	1.05	1.04	1.02	1.00
4	72/28	100	4	150	4.6mm	2.10	1.68	1.59	1.53	1.49	1.46	1.44	1.43	1.41	1.39
					4.9mm	0.81	0.75	0.72	0.70	0.68	0.66	0.64	0.67	0.64	0.63
Comparative Example															
4	95/5	0	2	80	4.6mm	1.49	1.23	1.19	1.14	1.11	1.09	1.08	1.06	1.04	1.04
					4.9mm	0.56	0.52	0.49	0.47	0.46	0.45	0.44	0.43	0.42	0.41

5	50/50	0	25	200	4.6mm	1.39	1.10	1.01	0.98	0.94	0.91	0.88	0.87	0.86	0.85
					4.9mm	0.47	0.41	0.38	0.36	0.36	0.34	0.33	0.32	0.32	0.31
6	Mineral containing formed object				4.6mm	0.61	0.60	0.59	0.59	0.60	0.59	0.58	0.57	0.57	0.58
					4.9mm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[0026]

From Table 3, blankets, which have a high surface pressure with 4.6mm thickness for the first set and a small reduction in surface pressure after repetitions of increase and decrease of thickness, have high fiber retaining strength and are suitable for the holder.

[0027] [Effects of the Invention]

According to the present invention, there can be obtained a holder in which fiber deterioration hardly occurs after a long period of use and which exhibits stable holding ability for a long time.